

27.07.00

日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

JP 00/4671

MU

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

1999年 7月16日

REC'D 11 AUG 2000

出 願 番 号

Application Number:

平成11年特許願第202839号

WIPO

PCT

出 願 人

Applicant(s):

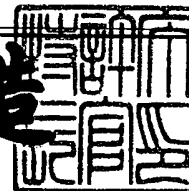
ポリプラスチックス株式会社

PRIORITY
DOCUMENTSUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年 7月14日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2000-3055457

BEST AVAILABLE COPY

【書類名】 特許願
【整理番号】 199PP031
【提出日】 平成11年 7月16日
【あて先】 特許庁長官 殿
【発明者】

【住所又は居所】 静岡県富士市宮島973番地 ポリプラスチックス株式
会社内

【氏名】 加中 桂一
【発明者】

【住所又は居所】 静岡県富士市宮島973番地 ポリプラスチックス株式
会社内

【氏名】 塩飽 俊雄
【発明者】

【住所又は居所】 静岡県富士市宮島973番地 ポリプラスチックス株式
会社内

【氏名】 大竹 峰生
【特許出願人】

【識別番号】 390006323

【氏名又は名称】 ポリプラスチックス株式会社

【代理人】

【識別番号】 100063897

【弁理士】

【氏名又は名称】 古谷 馨

【電話番号】 03(3663)7808

【選任した代理人】

【識別番号】 100076680

【弁理士】

【氏名又は名称】 溝部 孝彦

【選任した代理人】

【識別番号】 100087642

【弁理士】

【氏名又は名称】 古谷 聡

【選任した代理人】

【識別番号】 100091845

【弁理士】

【氏名又は名称】 持田 信二

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010685

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

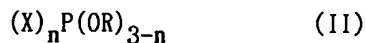
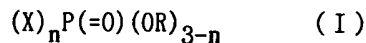
【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 熱可塑性樹脂組成物およびその成形体

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 異方性溶融相を形成しない熱可塑性ポリエステル系樹脂 99~50重量部と、(B) 異方性溶融相を形成しうる液晶性ポリマー 1~50重量部と
~~の合計 100重量部に対し、(C) 下記一般式 (I)、(II) で示されるりんオキソ~~
 酸モノエステルおよびジエステルから選ばれる一種または二種以上を0.001 ~2.
 0 重量部配合してなる熱可塑性樹脂組成物。



[式中、n は1または2であり、X は水素原子、水酸基、または一価の有機基であり、複数の場合同一でも異なってもよい。R は一価の有機基であり、複数の場合同一でも異なってもよい。]

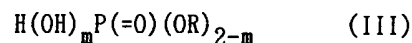
【請求項2】 (A) 異方性溶融相を形成しない熱可塑性ポリエステル系樹脂が、ポリカーボネート樹脂、ポリアルキレンテレフタレート樹脂およびポリアリレート樹脂から選ばれる一種または二種以上である請求項1記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項3】 (A) 異方性溶融相を形成しない熱可塑性ポリエステル系樹脂が、ポリカーボネート樹脂およびポリアリレート樹脂から選ばれる一種または二種である請求項1記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項4】 (A) 異方性溶融相を形成しない熱可塑性ポリエステル系樹脂が、ポリカーボネート樹脂である請求項1記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項5】 ポリアルキレンテレフタレート樹脂が、ポリエチレンテレフタレートおよび/またはポリブチレンテレフタレート樹脂である請求項2記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項6】 (C) りんオキソ酸モノエステルおよびジエステルが下記一般式 (III) で示されるホスホン酸エステルである請求項1~4の何れか1項記載の熱可塑性樹脂組成物。



〔式中、 \blacksquare は 0 または 1 であり、R は一価の有機基である。〕

【請求項 7】 (C) リンオキソ酸モノエステルおよびジエステルが下記一般式 (IV) で示されるホスホン酸エステルである請求項 1～5 の何れか 1 項記載の熱可塑性樹脂組成物。

【化 1】



〔式中、Y は二価の α, ω -ジオキシ有機基である。〕

【請求項 8】 更に (A) および (B) 以外の、異方性溶融相を形成しない熱可塑性樹脂を 1～90 重量部 (対 (A) および (B) の合計 100 重量部) 配合してなる請求項 1～7 の何れか 1 項記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 9】 更に無機充填材を 1～100 重量部 (対 (A) および (B) の合計 100 重量部) 配合してなる請求項 1～8 の何れか 1 項記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 10】 請求項 1～9 の何れか 1 項記載の熱可塑性樹脂組成物を成形してなる成形体。

【請求項 11】 請求項 1～9 の何れか 1 項記載の熱可塑性樹脂組成物を射出成形することにより、(B) 異方性溶融相を形成しうる液晶性ポリマーが平均アスペクト比 5 以上の繊維状で (A) 異方性溶融相を形成しない熱可塑性ポリエステル系樹脂のマトリックス中に存在していることを特徴とする射出成形体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、異方性溶融相を形成しない熱可塑性ポリエステル系樹脂と液晶性ポリマーとのブレンド樹脂組成物およびその成形体に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】

異方性溶融相を形成しうる液晶性ポリマー (LCP) は、高強度、高剛性、高

耐熱性、易成形性といった数多くの特性を有する熱可塑性樹脂であるが、分子鎖の配向方向と垂直方向とでは成形収縮率や機械物性が異なり、更に高価格といった、商業上の不利もある。

一方、ポリカーボネート樹脂（PC）等の異方性溶融相を形成しない熱可塑性ポリエステル系樹脂は、比較的安価であるが、耐熱性、剛性等の物性がLCPよりも劣るという不利がある。特に薄肉のハウジングに使用するには剛性が不足するためどうしても設計上肉厚にせざるを得ないので、昨今の電気、電子、通信機器分野等での小型軽量化に対応するには限界があった。

そこで、LCPと異方性溶融相を形成しない熱可塑性樹脂の利点を活かし、両者の持つ欠点を補うためにこれらを混合して使用する試みが行なわれている。しかしながら、単に熱可塑性樹脂に少量のLCPをブレンドした樹脂組成物からなる射出成形体では、LCPの高強度、高剛性、耐熱性、易成形性といった特性が活かされず、その機械的強度が著しく低下してしまう。これは、LCPの高い機械物性等の発現の源は溶融加工時に剪断応力、伸張応力を受けることによる分子配向にあるのだが、熱可塑性樹脂と少量のLCPを単にブレンドしただけの樹脂組成物の場合、成形品表層付近で分子配向するにもかかわらず表層以外は熱可塑性樹脂をマトリックスとしてほとんどのLCPが球状に分散しただけの補強効果のない形態をしていることに起因している。すなわち、成形品内部においてもLCPが繊維状になることによって初めてLCPが繊維状形態の長さ方向に分子配向し、補強効果のある形態となるのである。

また、LCPの割合を多くして異方性溶融相を形成しない熱可塑性樹脂を少なくすると、今度はLCPがマトリックスになり、熱可塑性樹脂が島状に分散した形態になるが、これでは熱可塑性樹脂の利点を活かすことができず、利用価値が少ない。

【0003】

そこで、特開平5-70700号公報や特開平5-112709号公報に記載されているように、まずLCPとPC等の熱可塑性樹脂が共に溶融する温度において延伸しながら押出すことによって、予めLCPがアスペクト比の大きな繊維状で存在するように成形用素材を製造し、成形品を成形する際にはその成形用素

材を LCP が溶融しないで PC 等の熱可塑性樹脂のみが溶融する温度で成形することによって補強効果を持つ繊維状 LCP を含有する成形体を作製する方法が考えられた。

しかし、これらにおいては、予め延伸しながら押出して LCP を繊維状に配向した状態にしておくか、初めから成形体を作製する場合には型に樹脂組成物を充填する際にかなりの剪断力をかけ LCP を繊維状にさせなければならない。前者の場合には、流動性が悪くなったり、成形条件が狭くなることが考えられ、後者の場合には成形品形状にかなり影響されるとともに、場所により十分に繊維状にならないことにより強度不足となる可能性がある。

【0004】

上記問題点に鑑み、ペンタエリスリトール型亜りん酸トリエステル等の特定のリン化合物を配合することで、予め LCP を繊維状に配向するように押出しておく必要がなく、成形時に LCP も充分流動する温度で成形すれば容易に LCP が繊維化して補強効果を発現し、成形品の機械的強度および耐熱性、易成形性などについても LCP に近づく高い値が得られる樹脂組成物が見出された（特開平 7-179743 号公報）。この樹脂組成物は薄肉成形材料として優れた特性を有する素材である。この樹脂組成物の最大の特徴は、上述の通り射出成形することにより容易に LCP が繊維化し、従来にない極めて高い補強効果を発現し、したがって得られる成形品性状が特異であり、特に機械的強度に優れた薄肉成形品となりうることである。

ところが、この樹脂組成物は、成形用素材の製造する際の溶融混練条件、例えばベントロからの排気の程度や外気との接触程度のバラツキにより、上述の期待される優れた成形品の特性もバラツキを生じるという問題点が見出された。したがってより安定に優れた効果を発現する添加剤が求められていた。

【0005】

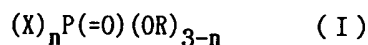
【課題を解決するための手段】

本発明者らは上記問題点に鑑み、成形材料として優れた特性を安定に発現させることができる樹脂組成物を得るために鋭意検討を重ねた結果、異方性溶融相を形成しない熱可塑性ポリエステル系樹脂と LCP とからなる樹脂成分に対して、

りんオキソ酸モノエステルおよびジエステルから選ばれる一種または二種以上を添加した樹脂組成物を射出成形することにより、容易にLCPが成形品中で繊維化し、従来になく極めて高い補強効果を発現すること、したがって得られる成形品性状が特異であり、機械的強度に優れること、しかもこれらの特徴が制御する樹脂組成物製造条件内で安定して発現することを見出し、本発明を完成するに至った。

即ち本発明は、

(A) 異方性溶融相を形成しない熱可塑性ポリエステル系樹脂99～50重量部と、
(B) 異方性溶融相を形成する液晶性ポリマー1～50重量部との合計100重量部に対し、(C) 下記一般式(I)、(II)で示されるりんオキソ酸モノエステルおよびジエステルから選ばれる一種または二種以上を0.001～2.0重量部配合してなる熱可塑性樹脂組成物に関わるものである。



〔式中、nは1または2であり、Xは水素原子、水酸基、または一価の有機基であり、複数の場合同一でも異なってもよい。Rは一価の有機基であり、複数の場合同一でも異なってもよい。〕

特に本発明の特徴は、りんオキソ酸のモノエステルやジエステルを用いることにより、従来使用していたりん化合物を用いた場合に比べて、繊維状に配向したLCPが補強成分として作用して機械的強度に優れた成形体をより安定に提供できることにある。

【0006】

【発明の実施の形態】

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明で使用される(A) 異方性溶融相を形成しない熱可塑性ポリエステル系樹脂

脂としては、例えばジカルボン酸化合物とジヒドロキシ化合物の重縮合、オキシカルボン酸化合物の重縮合あるいはこれら三成分混合物の重縮合等によって得られるポリエステルが挙げられ、ホモポリエステル、コポリエステルのいずれに対しても本発明の効果がある。ここで用いられるジカルボン酸化合物としては、芳

香族ジカルボン酸、脂環族ジカルボン酸、脂肪族ジカルボン酸、複素環式ジカルボン酸、多官能カルボン酸等、およびこれらのエステル形成性誘導体、例えば上記カルボン酸のアルキルエステル、フェニルエステル等が挙げられる。具体的にはテレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ビフェニルジカルボン酸、スチルベンジカルボン酸、2,2 - (ビスカルボキシフェニル)

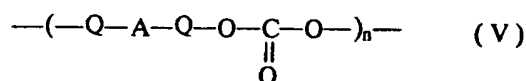
~~プロパン、ビスカルボキシフェニルスルホン、シクロヘキサンジカルボン酸、コ~~
ハク酸、アジピン酸、セバシン酸、ドデカンジ酸、ダイマー酸、ピリジンジカルボン酸、トリメリット酸、トリメシン酸、ピロメリット酸およびそれらのエステル形成性誘導体が挙げられ、一種または二種以上を混合使用することができる。次にここで用いられるジヒドロキシ化合物としては、エチレングリコール、プロパンジオール、ブタンジオール、ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、シクロヘキサジオール、シクロヘキサンジメタノール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ハイドロキノン、ビスフェノールA、ビスフェノールS、ビフェノール、2,2 - (ビスヒドロキシエトキシフェニル) プロパン、ビスヒドロキシエトキシフェニルスルホン、4,4 - ビス (ヒドロキシエトキシ) ビフェニル、ダイマージオール、ポリエチレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトールおよびそれらのエステル形成性誘導体等が挙げられ、一種または二種以上を混合使用することができる。また、オキシカルボン酸としては、ヒドロキシ安息香酸、ヒドロキシナフトエ酸、4 - ヒドロキシ - 4' - カルボキシビフェニルおよびそれらのエステル形成性誘導体等が挙げられ、やはり一種または二種以上を混合使用できる。

【0007】

また、本発明で使用される(A) 異方性溶融相を形成しない熱可塑性ポリエステル系樹脂として、以下の一般式(V)の繰り返し単位を有するポリカーボネート樹脂が挙げられる。

【0008】

【化2】



【0009】

【ここで式（V）中、Q はナフチレン、フェニレン、ハロゲン置換フェニレン、またはアルキレン基置換フェニレン等の芳香族基から選ばれる。また、A は $-\text{CR}_1\text{R}_2-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}-$ 、または $-\text{SO}_2-$ から選ばれる。ここで R_1 と R_2 は、H、炭化水素基、あるいは隣接炭素原子とともにシクロアルカン基を形成している基から選ばれる。】

具体的には、一種以上のビスフェノール化合物と、ホスゲンまたは炭酸ジエステルを反応させることによって製造されるポリカーボネート系重合体である。ビスフェノール化合物としては、ビス（4-ヒドロキシフェニル）メタン、1,1-ビス（4-ヒドロキシフェニル）エタン、1,1-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパン、2,2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパン、2,2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）ブタン、2,2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）ペンタン、2,2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）オクタン、2,2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）-3-メチルブタン、2,2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）ヘキサン、1,1-ビス（4-ヒドロキシフェニル）シクロペンタン、1,1-ビス（4-ヒドロキシフェニル）シクロヘキサン、ビス（4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル）メタン、1,1-ビス（4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル）エタン、2,2-ビス（4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル）プロパン、2,2-ビス（4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル）プロパン、2,2-ビス（4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル）プロパン、2,2-ビス（4-ヒドロキシ-3-tert-ブチルフェニル）プロパン、2,2-ビス（4-ヒドロキシ-3-ブロモフェニル）プロパン、ビス（4-ヒドロキシフェニル）フェニルメタン、ビス（4-ヒドロキシフェニル）ジフェニルメタン、ビス（4-ヒドロキシフェニル）ジベンジルメタン、1,1-ビス（4-ヒドロキシフェニル）-1-フェニルプロパン、2,

2,2',2',-テトラヒドロ3,3,3',3'-テトラメチル-1,1'-スピロビー [1H-インデン]-6,6'-ジオール等のビス(ヒドロキシアリール)アルカン類、4,4'-ジヒドロキシジフェニルケトン、4,4'-ジヒドロキシ-3,3'-ジメチルジフェニルケトン等のジヒドロキシアリールケトン類、4,4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4,4'-ジヒドロキシ-3,3'-ジメチルジフェニルエーテル等のジヒドロキシアリールエーテル類、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド、4,4'-ジヒドロキシ-3,3'-ジメチルジフェニルスルフィド等のジヒドロキシアリールスルフィド類、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルフォン、4,4'-ジヒドロキシ-3,3'-ジメチルジフェニルスルフォン等のジヒドロキシアリールスルフォン類、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルフォキシド、4,4'-ジヒドロキシ-3,3'-ジメチルジフェニルスルフォキシド等のジヒドロキシアリールスルフォキシド類等が挙げられる。

【0010】

本発明で使用される(A)異方性溶融相を形成しない熱可塑性ポリエステル系樹脂としては、以上の中から特にポリカーボネート樹脂、ポリアルキレンテレフタレート樹脂およびポリアリレート樹脂から選ばれる一種または二種以上が好ましく用いられる。更に好ましくはポリカーボネート樹脂およびポリアリレート樹脂から選ばれる一種または二種であり、最も好ましくはポリカーボネート樹脂が選ばれる。

【0011】

本発明で使用される(B)異方性溶融相を形成しうる液晶性ポリマー(LCP)とは、光学異方性溶融相を形成しうる性質を有する溶融加工性ポリマーをさす。異方性溶融相の性質は、直交偏光子を利用した慣用の偏光検査法により確認することができる。より具体的には、異方性溶融相の確認はLeitz 偏光顕微鏡を使用し、Leitzホットステージにのせた溶融試料を窒素雰囲気下で40倍の倍率で観測することにより実施できる。本発明に適用できるLCPは、直交偏光子の間で検査したときにたとえ溶融静止状態であっても偏光は通過し光学的に異方性を示す。本発明で使用されるLCPは芳香族ポリエステルおよび芳香族ポリエステルアミドが好ましく、また、これらの構造を同一分子鎖中に部分的に含むポリエステル

も好ましい例である。

このようなLCPを構成する成分、モノマー群としては、

(1) 芳香族ヒドロキシカルボン酸、芳香族アミノカルボン酸およびそれらの誘導体

(2) 芳香族ジカルボン酸、脂環族ジカルボン酸およびそれらの誘導体

~~(3) 芳香族ジオール、脂環族ジオール、脂肪族ジオールおよびそれらの誘導体~~

(4) 芳香族ヒドロキシアミン、芳香族ジアミンおよびそれらの誘導体

等が挙げられる。これらを用いて、たとえば (1) 単独で構成されるものもあれば、(2) と (3)、(2) と (4)、(1) と (2) と (3)、(1) と (2) と (4)、(1) と (2) と (3) と (4) 等のように組み合わせて構成されるものもある。

【0012】

上記 (1) の芳香族ヒドロキシカルボン酸、芳香族アミノカルボン酸としては、例えば 4-ヒドロキシ安息香酸、3-ヒドロキシ安息香酸、6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸、6-ヒドロキシ-1-ナフトエ酸、4-(4-ヒドロキシフェニル)安息香酸、3-メチル-4-ヒドロキシ安息香酸、3,5-ジメチル-4-ヒドロキシ安息香酸、2,6-ジメチル-4-ヒドロキシ安息香酸、3-メトキシ-4-ヒドロキシ安息香酸、3,5-ジメトキシ-4-ヒドロキシ安息香酸、3-フェニル-4-ヒドロキシ安息香酸、6-ヒドロキシ-5-メチル-2-ナフトエ酸、6-ヒドロキシ-5-メトキシ-2-ナフトエ酸、2-クロロ-4-ヒドロキシ安息香酸、3-クロロ-4-ヒドロキシ安息香酸、3,5-ジクロロ-4-ヒドロキシ安息香酸、2,5-ジクロロ-4-ヒドロキシ安息香酸、2,6-ジクロロ-4-ヒドロキシ安息香酸、3-ブromo-4-ヒドロキシ安息香酸、6-ヒドロキシ-5-クロロ-2-ナフトエ酸、6-ヒドロキシ-7-クロロ-2-ナフトエ酸、4-アミノ安息香酸、3-アミノ安息香酸、6-アミノ-2-ナフトエ酸等が挙げられる。

【0013】

上記 (2) の芳香族ジカルボン酸、脂環族ジカルボン酸としては、例えばテレフタル酸、イソフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、2,7-ナフタレンジカルボン酸、1,4-ナフタレンジカルボン酸、1,5-ナフタレンジカルボン酸、4,

4'-ジフェニルカルボン酸、3,4'-ジフェニルカルボン酸、3,3'-ジフェニルカルボン酸、4,4"-ターフェニルジカルボン酸、ジフェニルエーテル-4,4'-ジカルボン酸、ジフェノキシエタン-4,4'-ジカルボン酸、メチルテレフタル酸、ジメチルテレフタル酸、フェニルテレフタル酸、メトキシテレフタル酸、クロロテレフタル酸、ジクロロテレフタル酸、プロモテレフタル酸、1,4-シクロヘキサジカルボン酸、1,3-シクロヘキサジカルボン酸、(2,2,2-)-ビスタロオクタジカルボン酸等が挙げられる。

【0014】

上記(3)の芳香族ジオール、脂環族ジオール、脂肪族ジオールとしては、たとえばハイドロキノ、レゾルシノール、2,6-ナフタレンジオール、1,5-ナフタレンジオール、2,7-ナフタレンジオール、4,4'-ジヒドロキシジフェニル、3,3'-ジヒドロキシジフェニル、3,4'-ジヒドロキシジフェニル、4,4"-ジヒドロキシターフェニル、4,4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、4,4'-ジヒドロキシジフェニルケトン、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルフォキシド、N-(4-ヒドロキシフェニル)-3-ヒドロキシフタルイミド、クロロハイドロキノ、メチルハイドロキノ、2,5-ジメチルハイドロキノ、t-ブチルハイドロキノ、2,5-ジ-t-ブチルハイドロキノ、フェニルハイドロキノ、メトキシハイドロキノ、クロロハイドロキノ、4-メチルレゾルシノール、4-クロロレゾルシノール、3,3'-ジメチル-4,4'-ジヒドロキシジフェニル、1,4-シクロヘキサジオール、1,3-シクロヘキサジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール、1,3-シクロヘキサジメタノール、エチレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール等が挙げられる。

【0015】

上記(4)の芳香族ヒドロシアミン、芳香族ジアミンとしては、たとえば4-アミノフェノール、N-メチル-4-アミノフェノール、1,4-フェニレンジアミン、N-メチル-1,4-フェニレンジアミン、N,N'-ジメチル-1,4-フェニレンジアミン、3-アミノフェノール、3-メチル-4-アミノフェノール、2

ークロロー4ーアミノフェノール、4ーアミノー1ーナフトール、4ーアミノー4'ーヒドロキシジフェニル、2,6ージアミノナフタレン、4,4'ージアミノジフェニル、4,4'ージアミノジフェニルメタン等が挙げられる。

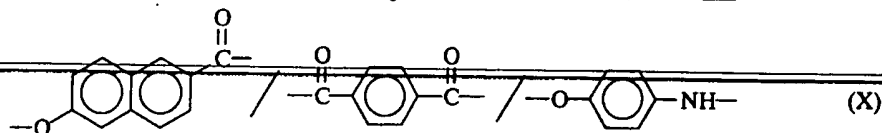
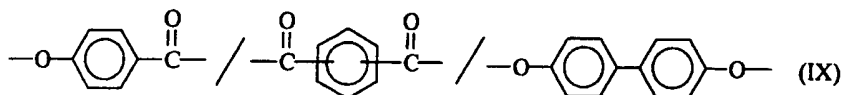
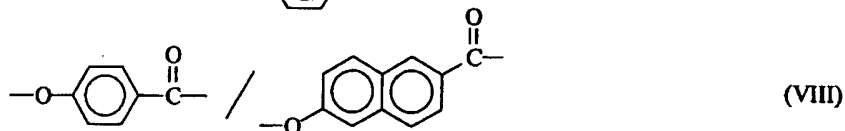
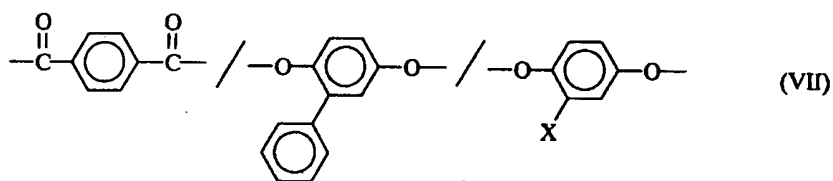
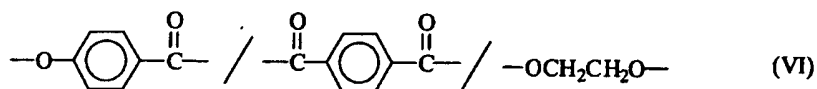
【0016】

更に、上記の構成成分に必要な応じ分子量調整剤を併用してもよい。分子量調整剤としてはたとえば、安息香酸、フェノール、4ーフェニルフェノール等の単官能成分が挙げられる。

上述の構成成分のうち、ナフタレン化合物、ビフェニル化合物、フェニレン化合物より選ばれる一種もしくは二種以上の化合物を必須の構成成分として含むものが更に好ましい例である。これらのLCPの代表的なものとしては、具体的には次のような例が挙げられる。

【0017】

【化3】



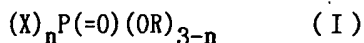
【0018】

本発明において、異方性溶融相を形成しない熱可塑性樹脂(A)とLCP(B)との比率(A)/(B)は、99/1~50/50、好ましくは99/1~80/20である。(A)/(B)が99/1より大きいと、繊維化下LCPが実質的な補強効果を示さず、熱可塑性樹脂(A)のみの性能に対しほとんど優位性を示さない。また、(A)/(B)が50/50より低いと、マトリックスがLCPになるため、熱可塑性ポリエステル系樹脂の特性が活かされなくなり、好ましくない。

【0019】

本発明の化合物(C)を配合する効果としては、LCP(B)がマトリックス相中でミクロ分散するための分散助剤として非常に効果が高く、機械的物性の著しい向上が図られ、しかもその効果が従来のりん化合物(亜りん酸トリエステル)に比べて安定している。

本発明で使用する(C)りんオキソ酸モノエステルおよびジエステルは、下記一般式(I)、(II)で示されるような物質である。



[式中、nは1または2であり、Xは水素原子、水酸基、または一価の有機基であり、複数の場合同一でも異なってもよい。Rは一価の有機基であり、複数の場合同一でも異なってもよい。]

一般にホスホネート化合物、ホスフィネート化合物、ホスホナイト化合物、ホスフィナイト化合物およびこれらの構造要素を分子内に含む有機りん化合物が該当する。

【0020】

ホスホネート化合物の具体例としては、例えばジメチルホスホネート、ジエチルホスホネート、ジブチルホスホネート、ジ(エチルヘキシル)ホスホネート、ジデシルホスホネート、ジパルミチルホスホネート、ジステアシルホスホネート、ジラウリルホスホネート、ジフェニルホスホネート、ジベンジルホスホネート、ジトルイルホスホネート、ジ(ノニルフェニル)ホスホネート、ジオレイルホスホネート、ジメチルメチルホスホネート、ジエチルメチルホスホネート、ジ(

エチルヘキシル)メチルホスホネート、ジバルミチルメチルホスホネート、ジステアリルメチルホスホネート、ジラウリルメチルホスホネート、ジフェニルメチルホスホネート、ジメチルフェニルホスホネート、ジエチルフェニルホスホネート、ジ(エチルヘキシル)フェニルホスホネート、ジバルミチルフェニルホスホネート、ジステアリルフェニルホスホネート、ジラウリルフェニルホスホネート、~~ジフェニルフェニルホスホネート、ジベンジルフェニルホスホネート~~等が挙げられる。

【0021】

ホスフィネート化合物の具体例としては、たとえばメチルホスフィネート、エチルホスフィネート、ブチルホスフィネート、エチルヘキシルホスフィネート、バルミチルホスフィネート、ステアリルホスフィネート、ラウリルホスフィネート、フェニルホスフィネート、ベンジルホスフィネート、トルイルホスフィネート、ノニルフェニルホスフィネート、オレイルホスフィネート、エチルメチルホスフィネート、エチルジメチルホスフィネート、(エチルヘキシル)メチルホスフィネート、(エチルヘキシル)ジメチルホスフィネート、バルミチルメチルホスフィネート、バルミチルジメチルホスフィネート、ステアリルメチルホスフィネート、ステアリルジメチルホスフィネート、ラウリルメチルホスフィネート、ラウリルジメチルホスフィネート、フェニルメチルホスフィネート、エチルフェニルホスフィネート、(エチルヘキシル)フェニルホスフィネート、バルミチルフェニルホスフィネート、ステアリルフェニルホスフィネート、ステアリルジフェニルホスフィネート、ラウリルフェニルホスフィネート、ラウリルジフェニルホスフィネート、フェニルフェニルホスフィネート、ベンジルフェニルホスフィネート等が挙げられる。

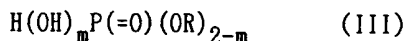
【0022】

ホスホナイト化合物の具体例としては、たとえばジメチルホスホナイト、ジエチルホスホナイト、ジブチルホスホナイト、ジ(エチルヘキシル)ホスホナイト、ジデシルホスホナイト、ジバルミチルホスホナイト、ジステアリルホスホナイト、ジラウリルホスホナイト、ジフェニルホスホナイト、ジベンジルホスホナイト、ジトルイルホスホナイト、ジ(ノニルフェニル)ホスホナイト、ジオレイル

ホスホナイト、ジメチルメチルホスホナイト、ジエチルメチルホスホナイト、ジ
 (エチルヘキシル)メチルホスホナイト、ジパルミチルメチルホスホナイト、ジ
 ステアリルメチルホスホナイト、ジラウリルメチルホスホナイト、ジフェニルメ
 チルホスホナイト、ジメチルフェニルホスホナイト、ジエチルフェニルホスホナ
 イト、ジ(エチルヘキシル)フェニルホスホナイト、ジパルミチルフェニルホス
~~ホナイト、ジステアリルフェニルホスホナイト、ジラウリルフェニルホスホナイ~~
 ト、ジフェニルフェニルホスホナイト、ジベンジルフェニルホスホナイト等が挙
 げられる。

【0023】

ホスフィナイト化合物の具体例としては、たとえばメチルホスフィナイト、エ
 チルホスフィナイト、ブチルホスフィナイト、エチルヘキシルホスフィナイト、
 パルミチルホスフィナイト、ステアリルホスフィナイト、ラウリルホスフィナイ
 ト、フェニルホスフィナイト、ベンジルホスフィナイト、トルイルホスフィナイ
 ト、ノニルフェニルホスフィナイト、オレイルホスフィナイト、エチルメチルホ
 スフィナイト、エチルジメチルホスフィナイト、(エチルヘキシル)メチルホス
 フィナイト、(エチルヘキシル)ジメチルホスフィナイト、パルミチルメチルホ
 スフィナイト、パルミチルジメチルホスフィナイト、ステアリルメチルホスフィ
 ナイト、ステアリルジメチルホスフィナイト、ラウリルメチルホスフィナイト、
 ラウリルジメチルホスフィナイト、フェニルメチルホスフィナイト、エチルフェ
 ニルホスフィナイト、(エチルヘキシル)フェニルホスフィナイト、パルミチル
 フェニルホスフィナイト、ステアリルフェニルホスフィナイト、ステアリルジフ
 ェニルホスフィナイト、ラウリルフェニルホスフィナイト、ラウリルジフェニル
 ホスフィナイト、フェニルフェニルホスフィナイト、ベンジルフェニルホスフィ
 ナイト等が挙げられる。これらの中で、特に一般式(III)で示されるホスホン
~~酸エステルが好ましく用いられる。~~



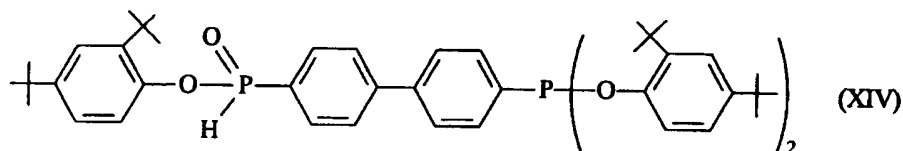
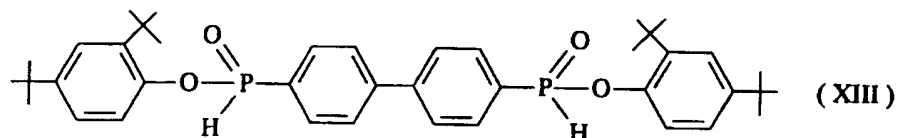
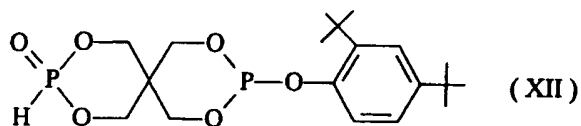
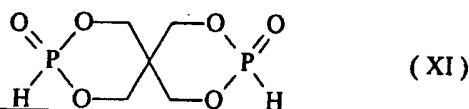
[式中、 m は0または1であり、R は一価の有機基である。]

また、(C) のりん化合物として、上述のホスホネート、ホスフィネート、ホス
 ホナイト、ホスフィナイト構造要素を分子内に含む有機りん化合物も使用できる

。その具体例として以下のような化合物が挙げられる。

【0024】

【化4】



【0025】

本発明において、上記の特定のりん化合物の配合量は、(A)成分と(B)成分との合計 100重量部に対して 0.001~2.0 重量部、特に好ましくは0.01~0.5 重量部である。配合量が 0.001重量部未満であると成形中のLCPを繊維化する効果が少なく、2.0重量部を超えて配合するとむしろ材料物性を低下させる。

【0026】

また、本発明では、更に(A)および(B)以外の異方性溶融相を形成しない熱可塑性樹脂を1~90重量部(対(A)および(B)の合計 100重量部)配合することができる。この熱可塑性樹脂の例を示せば、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリアミド、ポリアセタール、ポリスチレン、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-ブタジ

エン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体等のスチレン系樹脂、ポリウレタン、フッ素樹脂、ポリフェニレンオキシド、ポリフェニレンサルファイド、ポリブタジエン、ブチルゴム、シリコーン樹脂、オレフィン系熱可塑性エラストマー、スチレン系熱可塑性エラストマー、ウレタン系熱可塑性エラストマー、ポリエステル系熱可塑性エラストマー、ポリアミド系熱可塑性エラストマー、~~ポリエーテル系熱可塑性エラストマー、ポリアクリレート~~を主とする多層グラフト共重合体等あるいはこれらの変性体である。この中でも特に好ましいものは、ポリエステル系樹脂と比較的相溶性の良いスチレン系樹脂、ポリフェニレンオキシドである。

【0027】

また、本発明においては、ビニルアルコキシシラン、アミノアルコキシシランおよびメルカプトアルコキシシランより選ばれる少なくとも一種のシラン化合物を配合することが好ましい。この成分の配合により、成形体表面での剥離の少ない射出成形体得られる。

【0028】

次に、本発明のブレンド組成物成形品には、使用目的に応じて各種の繊維状、粉粒状、板状の無機の充填材を配合することができる。繊維状充填材としては、ガラス繊維、アスベスト繊維、シリカ繊維、シリカ・アルミナ繊維、アルミナ繊維、ジルコニア繊維、窒化硼素繊維、窒化珪素繊維、硼素繊維、チタン酸カリウム繊維、更にステンレス、アルミニウム、チタン、銅、真鍮等の金属の繊維状物等の無機質繊維状物質が挙げられる。一方、粉粒状充填材としては、カーボンブラック、黒鉛、シリカ、石英粉末、ガラスビーズ、ミルドガラスファイバー、ガラスバルーン、ガラス粉、珪酸カルシウム、珪酸アルミニウム、カオリン、タルク、クレー、珪藻土、ウォラストナイトのごとき珪酸塩、酸化鉄、酸化チタン、~~酸化亜鉛、二酸化アンチモン、アルミナのごとき金属の酸化物、炭酸カルシウム~~

~~、炭酸マグネシウムのごとき金属の炭酸塩、硫酸カルシウム、硫酸バリウムのごとき金属の硫酸塩、その他フェライト、炭化珪素、窒化珪素、窒化硼素、各種金属粉末等が挙げられる。~~また、板状充填材としては、マイカ、ガラスフレーク、各種金属箔が挙げられる。これらの無機充填材は一種または二種以上併用するこ

とができる。また本発明に用いられる無機充填材は、所望される物性によっては公知の表面処理剤を併用することが可能である。例を示せば、エポキシ系化合物、イソシアネート系化合物、チタネート系化合物、シラン系化合物等の官能性化合物である。好ましくはエポキシ系化合物またはポリアミド系化合物などアミノ系化合物以外の化合物で処理したものが良い。これらの充填材は予め表面処理を施して用いるか、または材料の調製の際同時に添加してもよい。ここで無機充填材の配合量は1～100重量部（対(A)および(B)の合計100重量部）が好ましい。

【0029】

また、難燃剤を配合し、難燃化することも可能であり、難燃剤としては有機ハロゲン化合物等が用いられるが、特に芳香族臭素化合物が好ましく、また難燃助剤としては、三酸化アンチモン、ハロゲン化アンチモン、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム等の金属酸化物や水酸化物が用いられる。

【0030】

なお、この樹脂組成物は、成形品内部においてLCPが平均アスペクト比5以上の繊維状になっているのが好ましく、特に平均アスペクト比8以上が好ましい。平均アスペクト比5未満では、この樹脂組成物の特徴である高強度、高弾性率が得られず、特に軽量化、小型化のための薄肉成形品では十分な剛性が得られない。

【0031】

本発明の組成物は、一般に合成樹脂組成物の調製に用いられる設備と方法により調製することができる。たとえば、必要な成分を混合し、一軸または二軸の押出機を使用し、混練押出して成形用ペレットを調製し、しかる後成形する方法、一旦組成の異なるペレットを調製し、そのペレットを所定量混合して成形に供し、~~成形後に目的組成の成形品を得る方法などが挙げられる。すなわち、本発明は~~

成形時にLCPを繊維化するのであり、成形前の組成物の調製法はいずれの方法でもよい。なお、組成物に含まれるLCPは、成形時の剪断力によって流動する温度、特にLCPの融点以上の温度であれば、LCPの剪断力によって容易に流動するという特性が活かされ、剪断力によって容易に繊維化する。

【0032】

【実施例】

以下、実施例により本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

実施例1

ポリカーボネート樹脂（三菱瓦斯化学（株）製、ユーピロンS3000）80重量部と液晶性ポリマー（ポリプラスチックス（株）製、A950）20重量部からなる樹脂成分に対して、ジオレイルホスホネート（城北化学工業（株）製）0.1重量部を添加し、30mmの2軸押出機にて樹脂温度290℃で熔融混練し、ペレット化して目的の樹脂組成物を得た。

押出し工程は、押出し中、混練物に空気が混入し酸化条件とならないように注意を払い、バントから減圧操作により揮発成分を除去しながら目的樹脂組成物の調製を行った。

次いで、該ペレットを射出成形にて樹脂温度290℃で、厚み0.8mm、幅12.7mm、長さ131mmの試験片に成形した。

この試験片の、曲げ強度と曲げ弾性率をASTM D 790に従って測定した。

また、試験片を流動方向に切削し、断面を鏡面研磨し、その表面を電子顕微鏡により観察して評価したところ、液晶性ポリマーがポリカーボネート樹脂中で繊維状の構造を形成していた。任意に選んだ繊維化している液晶性ポリマー50本の長さ／太さを測定して平均値を出した。尚、長さについては、表面上で観察できる長さを測定した。

【0033】

比較例1

ジオレイルホスホネートを添加しない以外は実施例1と同様に試験片を成形し、物性を評価した。また、試験片を流動方向に切削し、断面を鏡面研磨し、その表面を電子顕微鏡により観察して評価したところ、液晶性ポリマーがポリカーボネート樹脂中に島状に分散した構造を形成していた。

【0034】

実施例2～5、比較例2～3

ジオレイルホスホネートに代えて表1に示すりん化合物を表1に示す量添加した以外は実施例1と同様に試験片を成形し、物性を評価した。

【0035】

実施例6

ポリカーボネート樹脂と液晶性ポリマーの配合比率を表1に示すように変えた
~~以外は実施例1と同様に試験片を成形し、物性を評価した。~~

【0036】

実施例7

ポリカーボネート樹脂に代えてポリアリレート樹脂（ユニチカ（株）製、U-ポリマー、U-1000）を用いた以外は実施例1と同様に試験片を成形し、物性を評価した。

【0037】

比較例4

ジオレイルホスホネートを添加しない以外は実施例7と同様に試験片を成形し、物性を評価した。

【0038】

実施例8

ポリカーボネート樹脂50重量部と液晶性ポリマー20重量部からなる樹脂成分に対して、ジオレイルホスホネート0.1重量部とガラス繊維（繊維径 $13\mu\text{m}$ 、繊維長さ5mmのチョップドストランド）30重量部を添加し、以下は同様にして試験片を成形し、物性を評価した。

【0039】

実施例9

ポリカーボネート樹脂40重量部と液晶性ポリマー20重量部からなる樹脂成分に対して、~~ジオレイルホスホネート0.1重量部とガラス繊維（繊維径 $13\mu\text{m}$ 、繊維~~
長さ5mmのチョップドストランド）30重量部と微細雲母（平均粒径 $18\mu\text{m}$ 、平均アスペクト比20）10重量部を添加し、以下は同様にして（但し、44mmの2軸押出機を使用）試験片を成形し、物性を評価した。

【0040】

比較例 5

ジオレイルホスホネートを添加しない以外は実施例 9 と同様に試験片を成形し、物性を評価した。このものは、液晶性ポリマーの分散状態が観察できなかった。

上記の評価結果を表 1 に示す。

【0041】

【表1】

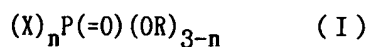
組	成 (重量部)	実施例	2	3	4	5	6	7	8	9	比較例	1	2	3	4	5
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	比較例	1	2	3	4	5
(A)	ポリカーボネート樹脂	80	80	80	80	80	60		50	40	80	80	80	80		40
	ポリアリレート樹脂							80							80	
	液晶性ポリマー (A950)	20	20	20	20	20	40	20	20	20	20	20	20	20	20	20
	ジオレイルホスホネート	0.1					0.1	0.1	0.1	0.1						
	シオクタデシルホスホネート		0.1	0.3												
(C)	ジノニルフェニルホスホネート				0.1											
	モノステアリルホスフエート/ジステアリルホスフエート45/55混合物					0.1										
	ビス (2,5-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェニル) ペンタエリスリトールシボスファイト											0.1				
	トリデシルホスフエート													0.1		
	ガラス繊維								30	30						30
評価	銀母									10						10
	曲げ強度 MPa	145	140	138	143	135	168	195	240	224	95	110	93	120	123	
	曲げ弾性率 MPa	6070	6080	6010	6100	5800	8350	6550	14900	16300	2880	4500	2850	2780	11000	
	液晶性ポリマーの分散状態	結晶状	結晶状	結晶状	結晶状	結晶状	結晶状	結晶状	結晶状	結晶状	島状	結晶状	結晶状	結晶状	結晶状	—
評価	液晶性ポリマーの平均アスペクト比	9.0	7.2	7.3	8.6	6.5	6.4	5.8	>9.0	>9.0	1.5	4.2	1.3	1.1	1.1	—

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 液晶性ポリマーが成形品中で繊維化し、従来にない極めて高い補強効果を発現し、機械的強度に優れた成形品を安定して製造できる樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 (A) 異方性溶融相を形成しない熱可塑性ポリエステル系樹脂99～50重量部と、(B) 異方性溶融相を形成しうる液晶性ポリマー1～50重量部との合計100重量部に対し、(C) 下記一般式(I)、(II)で示されるりんオキソ酸モノエステルおよびジエステルから選ばれる一種または二種以上を0.001～2.0重量部配合する。



〔式中、nは1または2であり、Xは水素原子、水酸基、または一価の有機基であり、複数の場合同一でも異なってもよい。Rは一価の有機基であり、複数の場合同一でも異なってもよい。〕

【選択図】 なし

付 11-20200

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[390006323]

1. 変更年月日 1990年10月22日

【変更理由】 新規登録

住 所 大阪府大阪市中央区安土町2丁目3番13号

氏 名 ポリプラスチックス株式会社